

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

007743958

WPI Acc No: 1989-009070/198902

XRAM Acc No: C89-004204

XRPX Acc No: N89-006941

Prodn. of toners for electrophotography - by dispersing carbon black in liq. monomer in presence of peroxide polymerisation initiator, adding azo-bisnitrile and polymerising

Patent Assignee: BANDO CHEM IND LTD (BAND)

Inventor: MIKI T; YAMASHIRO J

Number of Countries: 008 Number of Patents: 012

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 297839	A	19890104	EP 88305888	A	19880629	198902 B
JP 1004755	A	19890109	JP 87161540	A	19870629	198907
JP 1035457	A	19890206	JP 87191269	A	19870730	198911
JP 1244471	A	19890928	JP 8872871	A	19880325	198945
JP 1257858	A	19891013	JP 8886133	A	19880406	198947
US 4904560	A	19900227	US 88212651	A	19880628	199015
JP 90057303	B	19901204	JP 87191269	A	19870730	199101
JP 92038348	B	19920624	JP 87161540	A	19870629	199229
JP 92051822	B	19920820	JP 8872871	A	19880325	199238
CA 1313968	C	19930302	CA 570558	A	19880628	199314
EP 297839	B1	19950405	EP 88305888	A	19880629	199518
DE 3853496	G	19950511	DE 3853496	A	19880629	199524
			EP 88305888	A	19880629	

Priority Applications (No Type Date): JP 8886133 A 19880406; JP 87161540 A 19870629; JP 87191269 A 19870730; JP 8872871 A 19880325

Cited Patents: 1.Jnl.Ref; A3...9014; EP 246814; JP 62266555; No-SR.Pub; US 4401742

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

EP 297839	A	E	18		
-----------	---	---	----	--	--

Designated States (Regional): BE DE FR GB

JP 92038348	B		8	G03G-009/087	Based on patent JP 1004755
-------------	---	--	---	--------------	----------------------------

JP 92051822	B			G03G-009/087	Based on patent JP 1244471
-------------	---	--	--	--------------	----------------------------

EP 297839	B1	E	22	G03G-009/08	
-----------	----	---	----	-------------	--

Designated States (Regional): BE DE FR GB

DE 3853496	G			G03G-009/08	Based on patent EP 297839
------------	---	--	--	-------------	---------------------------

CA 1313968	C			G03G-009/08	
------------	---	--	--	-------------	--

Abstract (Basic): EP 297839 A

Toners for use in electrophotography are prepd. by stirring a mixt. of a radical polymerisable liq. monomer (I) and carbon black in the presence of a peroxide polymerisation initiator, to disperse the carbon black uniformly and minutely in the (I); adding an azobisnitrile polymerisation initiator to the monomer compsn.; suspension polymerising the monomer in an aq. medium; and recovering and drying the resulting spherical polymer particles.

USE/ADVANTAGE - The process allows carbon black to be uniformly and finely dispersed in the monomer without using complex equipment, and provides a monomer compsn. which can be polymerised rapidly in aq. suspension without inhibition of polymerisation by the carbon black, thus giving rise to reduced agglomeration and forming spherical toner particles which give high density images free from fogging and with reduced tendency to offset onto the fuser roll.

0/4

Abstract (Equivalent): EP 297839 B

A process for producing toner particles for use in electrophotography which comprises stirring a mixt. of a radical polymerisable liq. monomer and carbon black in the presence of a peroxide polymerisation initiator, thereby to disperse the carbon black uniformly and minutely in the monomer, adding an azobis-nitrile polymerisation initiator to the resulting monomer compsn., suspension polymerising the monomer in an aq. medium, and recovering and drying the resultant spherical polymer particles.

Dwg.0/4

Abstract (Equivalent): US 4904560 A

A process for producing toners for use in electrophotography comprises: stirring a mixt. of a radical polymerisable liq. monomer and carbon black in the presence of a peroxide polymerisation initiator, to disperse the carbon black uniformly and minutely in the monomer; adding an azobisnitrile polymerisation initiator to the resulting monomer compn; suspension polymerising the monomer in an aq. medium; and recovering and drying the resultant spherical polymer particles.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭64-35457

⑬ Int. Cl.

G 03 G 9/08

識別記号

3 8 1
3 4 4

庁内整理番号

7265-2H
7265-2H

⑭ 公開 昭和64年(1989)2月6日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 静電潜像現像用トナーの製造方法

⑯ 特 願 昭62-191269

⑰ 出 願 昭62(1987)7月30日

発 明 者 山 城 二 郎 兵庫県神戸市兵庫区明和通3丁目2番15号 バンドー化学株式会社内

発 明 者 三 木 隆 司 兵庫県神戸市兵庫区明和通3丁目2番15号 バンドー化学株式会社内

出 願 人 バンドー化学株式会社 兵庫県神戸市兵庫区明和通3丁目2番15号

代 理 人 弁理士 牧野 逸郎

明 細 書

1. 発明の名称

静電潜像現像用トナーの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1)(a) ラジカル重合性単量体とカーボンブラックとをパーオキサイド系重合開始剤の存在下に攪拌して、上記単量体中にカーボンブラックを微細且つ一様に分散させる工程、

(b) 上記ラジカル重合性単量体と粉末状帯電制御剤とをこの単量体に溶解させた分散剤の存在下に攪拌して、上記単量体中に帯電制御剤を微細且つ一様に分散させる工程、

(c) 上記ラジカル重合性単量体にアゾビス系重合開始剤を加えた後、水相に懸濁させて、上記単量体を重合させる工程、及び

(d) 得られた球状重合体を分離し、乾燥する工程

を有することを特徴とする静電潜像現像用トナーの製造方法。

(2) パーオキサイド系重合開始剤がラウリルパー

オキサイドであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の静電潜像現像用トナーの製造方法。

(3) パーオキサイド系重合開始剤がベンゾイルパーオキサイドであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の静電潜像現像用トナーの製造方法。

(4) アゾビス系重合開始剤がアゾビスジメチルバレロニトリルであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の静電潜像現像用トナーの製造方法。

2. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、静電潜像現像用トナーの製造方法に関し、詳しくは、帯電特性が安定であつて、耐久性にすぐれ、しかも、かぶりの発生がなく、また、すぐれた定着性を有する静電潜像現像用トナーの製造方法に関する。

従来の技術

従来、電子写真複写のための静電潜像の現像剤、

即ち、トナーは、一般に、熔融させた熱可塑性樹脂にカーボンブラック等の着色剤、トナーに所要の摩擦帯電性を付与するための帯電制御剤、耐オフセット性を付与するためのワックス等を混練、分散させ、冷却した後、所要の粒径にまで微粉砕し、分級することによつて、製造されている。しかし、この方法によるときは、上記したように、着色剤等を含む樹脂混合物が容易に粉砕されるように脆いことが必要であるが、反面、過度に粉砕されやすい樹脂を用いるときは、得られたトナーが複写機内で微粉化して、機内汚染や画像のかぶり等を生じる。他方、熔融しやすい樹脂を用いるときは、感光体の表面でフィルムリングが発生したり、或いはトナー粒子が相互に融着して、流動性が低下する。

更に、それぞれのトナー粒子が一般的な帯電特性を有し、高品質の複写画像を形成し得るためには、それぞれのトナー粒子に着色剤や帯電制御剤が均一微細に分散されていることが重要である。しかし、上記した従来の粉砕法によるときは、着色剤

や帯電制御剤が広い粒度分布を有するうえに、不均一に分散される。

このように、従来の所謂粉砕法によるトナーは、種々の欠点を有するために、近年、着色剤を含む重合性単量体を懸濁重合又は乳化重合して、直接にトナーを製造する方法が種々提案されている。

しかし、例えば、着色剤としてカーボンブラックを用いる場合、よく知られているように、カーボンブラックは、ラジカル重合性単量体の重合を阻止する作用を有している。特に、カーボンブラックの重合阻止効果は、重合開始剤としてパーオキサイドを用いるときに顕著である。即ち、カーボンブラックの存在下では、ラジカル重合性単量体は、通常、その重合率が低く、従つて、得られる重合体は、容易に破断するので、トナーとして用いることは困難である。他方、単量体の重合率を高めるために、多量の重合開始剤を用いるときは、得られる重合体の分子量が低く、トナーとしては、耐オフセット性に劣る。

そこで、例えば、特開昭53-17735号公

報には、カーボンブラックを予め水中でシランカップリング剤にて被覆し、これをパーオキサイド系重合開始剤の存在下でラジカル重合性単量体中に分散させた後、このカーボンブラックを含む単量体の油相を水中に分散させ、懸濁重合させて、トナーを製造する方法が提案されている。

この方法によれば、カーボンブラックは、シランカップリング剤にてその表面が被覆されているので、カーボンブラックによる重合阻止は免れる。しかし、カーボンブラックは、本来、疎水性であるので、この方法においては、シランカップリング剤を含む水溶液中でのカーボンブラックの処理と、その後の乾燥は、煩瑣な工程であつて、しかも、かかる製造工程数の増大によつて、製造費用も高くならざるを得ない。

他方、重合性単量体の懸濁重合によるトナーの製造において、重合性単量体中にカーボンブラックを微細に且つ一様に分散させることも、高性能のトナーを製造するために、極めて重要である。即ち、単量体中へのカーボンブラックの分散が一

様でないときは、このカーボンブラックを含む単量体油相を水中に微細な粒子状に懸濁させたときに、これら粒子間においてカーボンブラックの含量が異なり、帯電性が異なることとなつて、例えば、複写画像にかぶりを生じ、或いは着色濃度の違い複写画像を得ることができない。

カーボンブラックを重合性単量体中に分散させるために、例えば、特開昭56-116044号公報には、単量体をカーボンブラックの存在下に加熱し、カーボンブラックにグラフト重合させ、かかるグラフト化カーボンブラックを用いることが記載されている。この方法によれば、カーボンブラックに単量体へのすぐれた分散性を付与することができるが、しかし、単量体のカーボンブラックへのグラフト重合には、高温での長時間の反応を必要とし、トナーの工業製造上、不利である。更に、その後の重合性単量体の重合において、カーボンブラックによる重合阻止作用を防止することができない。特に、この重合阻止作用は、重合開始剤としてパーオキサイド系開始剤を用いると

きに顕著である。

特定の物性を有するカーボンブラックをアゾビス系重合開始剤の存在下に単量体中に分散させる方法も、例えば、特開昭57-181553号公報や特開昭61-12353号公報に記載されている。しかし、この方法は、用いるカーボンブラックが制限されるので、同様に、トナーの工業製造上、不利であるほか、カーボンブラックの単量体中への分散も必ずしも満足できるものではない。

以上のように、カーボンブラックを重合性単量体中に微細且つ一様に分散させることは、従来、知られている方法によれば、容易ではなく、或いはそのために非常に困難な手段によっている。

また、帯電制御剤に関しては、例えば、特開昭60-192958号公報に、特に、ラジカル重合性単量体中への分散性にすぐれるニグロシン系染料を用いる方法が提案されているが、一般性に乏しい。

発明が解決しようとする問題点

本発明者らは、重合性単量体の懸濁重合による

且つ一様に分散させる工程、

- (b) 上記ラジカル重合性単量体と粉末状帯電制御剤とをこの単量体に溶解させた分散剤の存在下に攪拌して、上記単量体中に帯電制御剤を微細且つ一様に分散させる工程、
- (c) 上記ラジカル重合性単量体にアゾビス系重合開始剤を加えた後、水相に懸濁させて、上記単量体を重合させる工程、及び
- (d) 得られた球状重合体を分離し、乾燥する工程を有することを特徴とする。

本発明において、ラジカル重合性単量体は、特に限定されるものではなく、一般に、従来の重合法によるトナーの製造において用いられている任意の単量体を用いることができる。このような単量体として、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-クロロスチレン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸*n*-オクチル、

従来のトナーの製造における上記した種々の問題を解決するために鋭意研究した結果、パーオキサイド系重合開始剤の存在下にカーボンブラックを重合性単量体中に分散させ、次いで、このカーボンブラックを含む単量体に、更にこの単量体中に溶解性を有する分散剤の存在下に帯電制御剤を単量体中に分散させ、この後、このカーボンブラックと帯電制御剤とを含む単量体油相を水中に懸濁させ、新たにアゾビス系重合開始剤を用いて、単量体を懸濁重合させることによつて、カーボンブラックと帯電制御剤とが均一微細に分散されると共に、均一な粒子径を有する高分子量の重合体粒子を高重合率にて得ることができることを見出して、本発明に至つたものである。

問題点を解決するための手段

本発明による静電潜像現像用トナーの製造方法は、

- (a) ラジカル重合性単量体とカーボンブラックとをパーオキサイド系重合開始剤の存在下に攪拌して、上記単量体中にカーボンブラックを微細

アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアрил、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニル、 α -クロロアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアрил、メタクリル酸フェニル、メタクリルジメチルアミノエチル、メタクリルジエチルアミノエチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸、メタクリル酸、2-ビニルピリジン、 α -ビニルピリジン等を挙げることができる。

しかし、本発明においては、これら単量体のなかでも、特に、スチレンや、スチレンとアクリル酸エステル、メタクリル酸エステルとの混合物が好ましく用いられる。

更に、本発明においては、トナーの定着性や耐

オフセット性を高めるために、ラジカル重合性単量体は、多官能性単量体を少量含有していてもよい。かかる多官能性単量体として、例えば、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート等を挙げることができる。このような多官能性単量体は、余りに多く用いるときは、得られる重合体粒子が加熱増粘し固くなり、トナーとしての定着性に劣ることとなるので、通常、ラジカル重合性単量体の約1重量%以下の範囲で用いられる。

本発明においては、パーオキサイド系重合開始剤として、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、ラウリルパーオキサイド、 α -クロロベンゾイルパーオキサイド、 α -ノトキシベンゾイルパーオキサイド等が用いられるが、特に、ラウリルパーオキサイドが好ましく用いられる。

本発明の方法によれば、上記したようなラジカル重合性単量体とカーボンブラツクとをかかるパーオキサイド系重合開始剤の存在下に、通常、数時間攪拌することによつて、カーボンブラツクを

サブミクロン以下の粒径にて単量体中に一様に分散させることができる。この分散処理は、カーボンブラツクの単量体中への分散速度を速めるために、50～80℃の温度にて行なつてもよい。

本発明の方法においては、カーボンブラツクは、ラジカル重合性単量体100重量部に対して、2～10重量部の範囲で用いられる。ここに、カーボンブラツクは、従来より知られているカーボンブラツクのいずれをも用いることができるが、特に、 ρ が高く、且つ、比表面積が小さいカーボンブラツクを用いるとき、これを少量のパーオキサイド系重合開始剤によつて液相に且つ一様に分散させることができるのみならず、後述するアゾビス系重合開始剤を用いるラジカル重合性単量体の熱重合段階において、カーボンブラツクが殆ど重合阻止作用をもたない。

パーオキサイド系重合開始剤は、本発明の方法においては、カーボンブラツク100重量部について、通常、10～50重量部、好ましくは10～40重量部の範囲で用いられる。カーボンブラ

ック100重量部について、パーオキサイド系重合開始剤量が10重量部よりも少ないときは、単量体中にカーボンブラツクを液相且つ一様に分散させることができず、他方、50重量部を超えるときは、重合開始剤の分解切片が得られるトナー中に残存する結果、トナーを加熱定着時に異臭を発生し、実用上、好ましくない。

カーボンブラツクを単量体中に分散させるに際して、パーオキサイド系重合開始剤に代えて、例えば、アゾビスブチロニトリルやアゾビスジメチルバレロニトリル等のようなアゾビス系重合開始剤を用いるときは、カーボンブラツクを単量体中に液相且つ均一に分散させることができず、カーボンブラツクは相互に凝集して、大部分が大きい粒子を形成したままで単量体中に分散される。更に、単量体が一部重合するために、カーボンブラツクを含む単量体の粘度が上昇する。このような単量体の粘度の上昇は、水中に単量体の微小な油滴を形成させる際に、有害に作用する。

本発明の方法においては、パーオキサイド系重

合開始剤の存在下にカーボンブラツクをラジカル重合性単量体中に分散させるに際して、単量体中にカーボンブラツクと重合開始剤とを同時に加え、これをボールミル等を用いて、カーボンブラツクを単量体中に分散させてもよいが、また、ボールミル等を用いて、カーボンブラツクを予め単量体中に予備的に分散させた後、これにパーオキサイド系重合開始剤を溶解させ、攪拌してもよい。

次いで、本発明の方法によれば、上記ラジカル重合性単量体に所望の精束状の帯電制御剤と共に上記単量体に可溶性の分散剤を単量体に加えて、分散剤を単量体中に溶解させ、これを、例えば、ボールミル内にて、通常、50～200時間攪拌することによつて、帯電制御剤を約0.5 μ m以下、好ましくは、約0.3 μ m程度の粒径にて、単量体中に一様に分散させることができる。この分散処理も、帯電制御剤の単量体中への分散速度を速めるために、50～80℃の温度にて行なつてもよい。

本発明において用い得る上記分散剤は、低分子

量物質であつても、高分子量物質であつてもよい。低分子量の分散剤としては、界面活性剤、シランカッティング剤、チタンカッティング剤、更には、イソシアネート基やエポキシ基を有するオリゴマーを挙げることができる。

より具体的には、界面活性剤として、例えば、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル類、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸エステル塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックポリマー等のノニオン系界面活性剤、アルキルアミン塩、第4級アンモニウム塩等のカチオン系界面活性剤

チタネート、イソプロピルトリ(N-アミノエチルアミノエチル)チタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトラ-2,2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネート、ビス(ジオクチルバイロホスファート)オキシアセテートチタネート、ビュ(ジオクチルバイロホスファート)エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジメタクリルチタネート、イソプロピルトリ(ジオクチルホスファート)チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート等を挙げることができる。

また、高分子量の分散剤としては、官能基を有する種々の重合体や共重合体が好ましく、例えば、カルボキシル基、スルホン基、水酸基、ハロゲン

を挙げることができる。

シランカッティング剤としては、例えば、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3,3,4,4,5,5,6,6-ノナフルオロヘキシルトリクロロシラン、3,3,4,4,5,5,6,6-ノナフルオロヘキシルメチルジクロロシラン等を挙げることができる。また、反応性シランとしては、例えば、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン等を挙げることができる。

チタンカッティング剤としては、例えば、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルバイロホスファート)

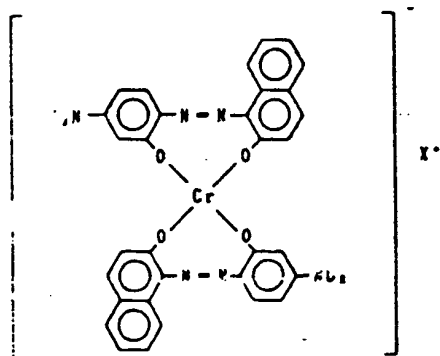
基、エポキシ基、シアノ基、ニトリル基、ブチラール基、エステル基、カルボニル基、アミノ基等を官能基として有する重合体や共重合体を挙げることができる。

より具体的には、上記重合体又は共重合体としては、例えば、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-メタクリル酸グリシジル共重合体、メタクリル酸メチル-アクリル酸共重合体、メタクリル酸メチル-メタクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、メタクリル酸メチル-メタクリル酸共重合体、メタクリル酸メチル-メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル共重合体、メタクリル酸メチル-アクリロニトリル共重合体、メタクリル酸-メタクリル酸グリシジル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体、ポリビニルブチラ-

ル、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル-アクリル酸ブチル-2-ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、部分スルホン化ポリスチレン等のビニル系（共）重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体等のゴム系重合体、ニトロセルロース、アセチルセルロース等の繊維系重合体、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、ウレタン樹脂等の架橋性樹脂等を挙げることができる。これら重合体は、単独で、又は2種以上の混合物として用いられる。

特に、本発明においては、分散剤は、用いる帯電制御剤と強い相互作用を有する官能基を有するものが好ましく用いられる。例えば、帯電制御剤として、負帯電性を付与する前記モノアゾ染料の金属錯塩のような電子受容性染料や、電子受容性の有機錯体を用いるとき、分散剤としては、例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体が好ましく用いられる。

本発明においては、帯電制御剤は、正帯電性、

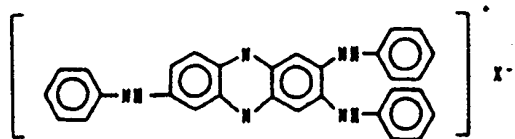


で示されるモノアゾ系染料の金属錯塩のような電子受容性染料、電子受容性の有機錯体、塩素化ポリエチレンのような塩素化ポリオレフィン、塩素化ポリエステル、銅フタロシアニンのスルホニルアミン、オイルブラック、ナフテン酸金属塩、ステアリン酸亜鉛のような脂肪酸金属塩、樹脂酸石ケン等を挙げることができる。

しかし、上記帯電制御剤は、単に例示したものであつて、本発明は、用いる帯電制御剤において何ら制限されるものではない。かかる帯電制御剤

負帯電性いずれの帯電性を有するものでもよい。また、本発明によるトナーは、二成分系トナーは勿論、一成分系磁性トナーや一成分系非磁性トナーであつてもよい。

正帯電性制御剤としては、例えば、下式



で示されるニグロシン系染料のような電子供与性染料、アルコキシ化アミン、アルキルアミド、第4級アンモニウム塩、リンやタングステンの単体及び種々の化合物、モリブデン酸キレート顔料、フツ素系活性剤、疎水性シリカ等を挙げることができる。他方、負帯電性制御剤としては、例えば、

は、通常、用いるラジカル重合性単量体100重量部に対して、約0.1~10重量部、好ましくは約0.1~5重量部の範囲で用いられる。

帯電制御剤をラジカル重合性単量体中に分散させるに際して、前述した分散剤は、用いる帯電制御剤の粒子径によつて異なるが、通常、帯電制御剤100重量部について1~100重量部、好ましくは10~50重量部の範囲で用いられる。用いる分散剤の量が余りに多いときは、分散操作時の混合物の粘度が高くなり、帯電制御剤の微細化が困難となり、他方、余りに少ないときは、帯電制御剤の分散に効果が乏しい。

この帯電制御剤の単量体中への分散においても、前述したカーボンブラックの場合と同様に、ボールミル等を用いて、帯電制御剤を予め単量体中に予備的に分散させた後、これに前記分散剤を溶解させ、攪拌してもよい。勿論、単量体中に分散剤と帯電制御剤とを同時に加え、これをボールミル等を用いて、攪拌混合してもよい。

磁性トナーの製造においては、磁性材料として

は、例えば、四三酸化鉄のようなフェライトやマグネタイトのような磁性酸化物や、或いは種々の磁性金属等が用いられる。これら磁性材料は、通常、単量体100重量部に対して30~300重量部、好ましくは30~100重量部の範囲にて用いられる。このような磁性材料は、ボールミル等の適宜の混合分散手段を用いて、予め単量体に分散させ、この後、本発明に従つて、単量体中にカーボンブラックと帯電制御剤とを分散させるのが好ましい。

本発明の方法によれば、以上のようにして、必要に応じて、単量体中に磁性材料その他の添加剤を分散させ、次いで、単量体中にカーボンブラックと帯電制御剤を分散させた後、この分散液に、必要に応じて、付加的に所要の単量体を加えた後、重合開始剤として、改めてアゾビス系重合開始剤が添加される。このアゾビス系重合開始剤としては、アゾビスジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリル等が用いられるが、特に、油溶性であるアゾビスジメチルバレロニトリルが好

である。アゾビス系重合開始剤の添加量が、単量体100重量部に対して1重量部よりも少ないときは、単量体の重合速度が遅く、重合率100%にて重合させることが困難である。他方、アゾビス系重合開始剤の添加量が、単量体100重量部に対して10重量部よりも多いときは、得られる重合体の分子量が低く、トナーとしては、耐オフセット性に劣ることとなるので好ましくない。

次いで、本発明の方法によれば、カーボンブラック、単量体及びアゾビス系重合開始剤を含む油性混合物を水と混合し、これを例えばホモジナイザー等によつて高速攪拌して、上記油性混合物の微滴を含む水性懸濁液を得る。

本発明においては、前記油性混合物と混合される水は、沈殿防止剤を含有していることが好ましい。かかる沈殿防止剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、プロピレンオキシド-エチレンオキシド共重合樹脂、アクリル酸の単独重合体、その共重合体、その塩等の水溶性高分子や、炭酸カルシウム、親水

ましく用いられる。

ここに、アゾビス系重合開始剤を新たに加えることなしに、カーボンブラックと単量体とからなる油性分散液をホモジナイザー等によつて水中に微小な油滴として分散させ、加熱しても、単量体の重合は殆ど起こらない。即ち、カーボンブラックを単量体中に分散させるに際して単量体に加えたパーオキサイド系重合開始剤は、カーボンブラックの分散処理の過程で殆どが分解するので、本発明においては、重合の段階で新たに重合開始剤を加える必要があり、しかも、ここに、新たに加える重合開始剤は、パーオキサイド重合開始剤ではなく、アゾビス系でなければならない。重合の段階で新たにパーオキサイド系重合開始剤を加えても、単量体は殆ど重合しないか、又は重合しても、得られる重合体は分子量が低く、耐オフセット性にすぐれるトナーを得ることができない。

上記アゾビス系重合開始剤の量は、本発明の方法においては、単量体100重量部に対して、1~10重量部、好ましくは、2~5重量部の範囲

性微粉末シリカ、第三リン酸カルシウム等の水不溶性無機塩等が好適に用いられる。更に、水相での重合を防止するために、水溶性無機塩類、例えば、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、硫酸アルミニウム等を含有していてもよい。

このようにして得られた懸濁液は、40~95℃、好ましくは、50~90℃程度の温度で攪拌することによつて、ラジカル重合性単量体の重合が行なわれる。重合後、得られた重合体粒子を懸濁液から分離し、乾燥すれば、トナーを得ることができる。

本発明によるトナーは、微小で粒子径の均一な球状物として得ることができる、流動性にすぐれるので、そのままでも実用に供し得るが、しかし、疎水性シリカ等のような所謂流動性改良剤をトナーに更に配合してもよい。このような流動性改良剤は、通常、トナー100重量部に対して0.05~1重量部、好ましくは0.1~0.5重量部の範囲で配合される。

また、本発明によるトナーを二成分現像方式に

において用いる場合は、静電電子写真の技術分野においてよく知られている所謂キャリアと呼ばれる物質を加え、二成分系現像剤として用いられる。この二成分系現像剤において、トナーの配合量は、2～20重量％、好ましくは5～10重量％の範囲である。キャリアとしては、例えば、炭粉、フエライト粉、樹脂と磁性材料との複合物からなる粉末、マグネタイト粉等が用いられる。また、所謂コーティング・キャリアも用いることができる。しかし、これらに限定されるものではない。

発明の効果

以上のように、本発明によれば、パーオキサイド系重合開始剤の存在下でカーボンブラックをラジカル重合性単量体中に微細かつ均一に分散させ、更に、これに分散剤の存在下で帯電制御剤を微細かつ均一に分散させ、この後、このようにしてカーボンブラックと帯電制御剤とを分散させたラジカル重合性単量体にアゾビス系重合開始剤を新たに加え、このようにして得られた単量体を含む油相を水中に懸濁させ、懸濁重合させることによつ

て、トナーを得る。

従つて、本発明によれば、先ず、カーボンブラックが単量体中で沈降しない状態、即ち、ミクロブラウン運動する状態まで安定して分散される。このようなカーボンブラックの粒径は、サブミクロン以下である。この後、ラジカル重合性単量体には帯電制御剤が約0.5 μ m以下の粒子径を有するまで微細化されて均一に分散される。このように微細な帯電制御剤は、単量体中で沈降することではなく、所謂ミクロブラウン運動する状態である。

このように微細なカーボンブラックと帯電制御剤とを分散させたラジカル重合性単量体は、これを含む油相を高速剪断下に水相に懸濁処理しても、その分散安定性が保持され、その結果、微細に分散された油相粒子のそれぞれに、均一微細にカーボンブラックと帯電制御剤とが分散内包されている。

しかも、本発明によれば、このように微細に且つ一様にカーボンブラックと帯電制御剤とが分散された重合性単量体をアゾビス系重合開始剤によ

つて懸濁重合させることによつて、単量体はカーボンブラックの重合禁止作用を殆ど受けることなく、重合するので、かくして、高重合率にて高分子量の重合体粒子を得ることができる。

実施例

以下にカーボンブラック及び帯電制御剤のラジカル重合性単量体への分散及び二成分系非磁性トナーの製造の実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

実施例1

スチレン50重量部にラウリルパーオキサイド2重量部とカーボンブラック（「ダイアブラック」 $\#$ 2350（三菱化成工業製、揮発分8.5％、 pH 2.0、粒径15 μ m）5重量部及びラウリルパーオキサイド2重量部を加え、ボールミルにて30分間混合して、カーボンブラックをスチレン中に分散させた。次いで、得られた混合物をオートクレーブ内で70 $^{\circ}C$ で1時間攪拌した。この分散処理の後、単量体中において、カーボンブラッ

クの沈降は認められなかつた。

次に、このようにして得られた混合物に分散剤としてのエチレン-酢酸ビニル共重合体（日本合成化学工業製ソアブレンCH）1重量部及び負帯電制御剤としての染料「スピロンブラックTRH」（保土谷化学工業製）2.5重量部を加え、ボールミルにて100時間混合して、上記帯電制御剤をスチレン中に分散させた。この分散処理の後、帯電制御剤は粒子径が約0.3 μ mであつて、単量体中で帯電制御剤の沈降は認められなかつた。

この後、得られた混合物に、第1表に示す単量体組成となるように、スチレン40重量部、2-エチルヘキシルアクリレート10重量部及びジビニルベンゼン0.3重量部を新たに加え、更に、オフセット防止剤としてのポリプロピレンワックスをそれぞれ適量加えた。

次いで、このようにして得られた単量体油相を濃度1重量％のポリビニルアルコール（ケン化度88モル％）と0.1N濃度の塩化ナトリウム水溶液とを含む水溶液中に、油相/水相比率1.5/5.

0にてバイオミキサー（日本精機製）を用いて
回転数15000rpmにて攪拌下に分散させた。

得られた分散液を高速攪拌下、70℃で5時間
攪拌した後、更に、90℃で1時間攪拌して、単
量体を重合させた。得られた重合体粒子を遠心分
離し、繰り返し水洗した後、減圧下に乾燥して、
本発明によるトナーを得た。

単量体の重合率、得られた重合体の帯電量、平
均粒子径、及び静電複写機（三洋電機製110
22）を用いて、温度25℃、相対湿度35%の
条件下で評価した複写性能（以下、複写性能の評
価方法は同じである。）を第1表に示す。

実施例2

実施例1において、カーボンブラックとして、
「ダイアブラック」#52（三菱化成工業製、
揮発分0.8%、pH8.0、粒径27nm）を用いた
以外は、実施例1と同様にしてトナーを得た。

単量体の重合率、得られた重合体の帯電量、平
均粒子径、及び複写性能を第1表に示す。

比較例1

第 1 表

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
単量体組成				
単量体 スチレン	90	90	90	90
2-エチルヘキシルアクリレート	10	10	10	10
ジビニルベンゼン	0.3	0.3	0.3	0.3
カーボンブラック #2350	5	-	5	-
#52	-	5	-	5
帯電制御剤	2.5	2.5	2.5	2.5
ポリプロピレンワックス	3	3	3	3
重合開始剤 ADMVN ¹⁾	3	3	3	3
重合率(%)	100	100	100	100
重合体の物性				
帯電量 ²⁾ (μC/g)	-20	-17.2	-7	-17.1
平均粒子径 (μm)	11.3	15.5	12.0	12.0
複写性能 ³⁾ かぶり	○	○	×	△
画像濃度 ⁴⁾	1.3	1.4	0.7	0.7
耐オフセット性	○	◎	○	○

(注) 1) アゾビスジメチルバレロニトリル

2) 6%トナー濃度、鉄粉キャリアーと攪拌後、ブローオフ法で測定

3) 温度25℃、相対湿度35%にて三洋電機製複写機 11022 で評価

4) 東京電色機製リフレクト・メーター TC-6DS にて所謂黒べた(3.5mm×3.5mm)部を測定

特開昭64-35457(10)

スチレン50重量部にカーボンブラック（「グ
イアブラック」#52（三菱化成工業特製、揮発
分0.8%、pH8.0、粒径27nm）5重量部を加
え、パーオキサイド系重合開始剤を用いることな
しに、ボールミルにて30分間混合して、カーボ
ンブラックを単量体中に分散させた。

次に、このようにして得られた混合物に実施例
1と同じエチレン-酢酸ビニル共重合体1重量部
及び「スピロンブラックTRH」2.5重量部を加
え、ボールミルにて5時間混合して、上記帯電制
御剤をスチレン中に分散させた。

この後、得られた混合物に、第1表に示す単量
体組成となるように、スチレン40重量部、2-
エチルヘキシルアクリレート10重量部及びジビ
ニルベンゼン0.3重量部を新たに加え、更に、オ
フセット防止剤としてのポリプロピレンワックス
をそれぞれ過量加えた。

次いで、このようにして得られた単量体油相を
実施例1と同様にして水中に分散させ、これを実
施例1と同様にして重合させた。得られた重合体

粒子を遠心分離し、繰り返して水洗した後、減圧
下に乾燥してトナーを得た。

単量体の重合率、得られた重合体の帯電量、平
均粒子径、及び複写性能を第1表に示す。

比較例2

実施例1において、帯電制御剤の分散処理にお
けるボールミル処理時間を5時間とした以外は、
実施例1と同様にしてトナーを得た。

単量体の重合率、得られた重合体の帯電量、平
均粒子径、及び複写性能を第1表に示す。

特許出願人 バンドー化学株式会社

代理人 弁理士 牧 野 逸 郎



手 続 補 正 書 (自発)

昭和62年 9月24日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和62年特許願第191269号

2. 発明の名称

静電潜像現像用トナーの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神戸市兵庫区明和通3丁目2番15号

名 称 バンドー化学株式会社

4. 代 理 人

住 所 大阪市西区新町1丁目8番3号

新町七福ビル

氏 名 弁理士 (7912) 牧 野 逸 郎

〒550 電話 (06) 531-4181

5. 補正命令の日付 昭和 年 月 日

6. 補正により増加する発明の数 なし

7. 補正の対象 明細書発明の詳細な説明の欄

8. 補正の内容 別紙のとおり

補 正 の 内 容

- (1) 明細書第27頁9行の「コーティング」を「コーティング」と補正する。
- (2) 明細書第29頁15～16行の「及びラウリルパーオキサイド2重量部」を削除する。
- (3) 明細書第30頁14行の「更に、」の後に「アゾビスジメチルバレロニトリル3重量部と」を加する。
- (4) 明細書第30頁16行の「をそれぞれ」を「3重量部を」と補正する。

以上

